

Erlangen 1960

Über die Darstellung langkettiger aliphatischer
Mono- und Dicarbonsäuren unter Verwendung von
Vinyl- (ω -carbomethoxy-alkyl)-ketonen

von
Walter Rein
aus Nürnberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548821_0026

Über die Darstellung langkettiger aliphatischer
Mono- und Dicarbonsäuren unter Verwendung von
Vinyl-(ω -carbomethoxy-alkyl)-ketonen

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen

zur Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Walter Rein aus Nürnberg



Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1960

Dekan:	Universitätsprofessor Dr. W. Specht
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr. E. Buchta
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen ausgeführt in der Zeit vom

15. Oktober	1957 bis 28. Februar	1958
1. April	1958 bis 31. Juli	1958
1. Oktober	1958 bis 28. Februar	1959
5. Mai	1959 bis 31. Juli	1959
15. September	1959 bis 30. Oktober	1959

Herrn Prof. Dr. E. B u c h t a bin ich für seine wertvollen Hinweise und Anregungen, sowie für sein allzeit erwiesenes Interesse an dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

<u>A. Theoretischer Teil</u>	Seite
Einleitung	1/2
"Substituierende Additionen"	2/5
Addukte von Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton	
mit Furan	5/6
mit Furfurylaceton	6
mit α, α' -Difurfurylaceton	7
mit 1,2-Di- α -furyläthan	7
mit 1,2-Di- α -furyläthylen	8
mit α -Methylpyrrol	8
Addukte von Vinyl-(γ -carbomethoxy-propyl)-keton	
mit Sylvan	9
mit Furfurylaceton	9/10
mit α, α' -Difurfurylaceton	10
Aufspaltung des Pyrrolringes und ihr Mechanismus	11/13
Ringaufspaltung des 2,5-Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy- pentyl)-pyrrols	13/14
Übersicht	15

Reduktive Entschwefelung von Thioketalen

a) Allgemeines.....	16/17
b) Reduktion von Keto-monocarbonsäuren und Keto-dicarbonsäuren	18/22
Eigenschaften der Thioketale	23/24

B. Experimenteller Teil

2,5-Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan	25
3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonensäure-(1,14)-dimethylester	26
3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonensäure-(1,14)	26/27
2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan .	27
4,7,10,13-Tetraoxo-tetradecansäure-(1)	28
δ,δ' -Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)- α,α' -difurfuryl-aceton	28/29
3,6,9,12,15,18,21-Heptaoxo-trikosan-dicarbonensäure-(1,23)-dimethylester	29
δ,δ' -Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1,2-di- α -furyl-äthan	30
3,6,9,12,15,18-Hexaoxo-eikosan-dicarbonensäure-(1,20)-dimethylester	30/31

δ,δ' -Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1,2-di- α -furyl- äthylen	31
2-Methyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-pyrrol	32
2-Methyl-5-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan	33
2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan ..	34
5,8,11,14-Tetraoxo-pentadecansäure-(1)	34/35
δ,δ' -Bis-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)- α,α' -difurfuryl- aceton	35
4,7,10,13,16,19,22-Heptaoxo-pentakosan-dicarbonssäure- (1,25)-dimethylester	35/36
3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonssäure-(1,14)- dimethylester-tetraoxim	36/37
3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonssäure-(1,14)- dimethylester	37
3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonssäure-(1,14)- dimethylester-tetrathioetal	38
Tetradecan-dicarbonssäure-(1,14)-dimethylester (Thapsia- säure-dimethylester)	38/39
Tetradecan-dicarbonssäure-(1,14) (Thapsiasäure)	39/40
4,7,10,13-Tetraoxo-tetradecansäure-(1)-tetrathioetal .	40
4,7,10,13-Tetraoxo-tetradecansäure-(1)-methylester- tetrathioetal	41
Tetradecansäure (Myristinsäure)	41/42
4,7,10-Trioxo-undecansäure-(1)-trithioetal	42

4,7,10-Trioxo-undecansäure-(1)-methylester-trithioketal	42/43
Undecansäure	43/44
5,8,11-Trioxo-dodecansäure-(1)-trithioketal	44/45
5,8,11-Trioxo-dodecansäure-(1)-methylester-trithioketal	45
Dodecansäure (Laurinsäure)	46
5,8,11,14-Tetraoxo-pentadecansäure-(1)-tetrathioketal .	47
5,8,11,14-Tetraoxo-pentadecansäure-(1)-methylester- tetrathioketal	47/48
Pentadecansäure	48/49
3,6,9,12,15,18-Hexaoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1,20)- dimethylester-hexathioketal	49
Eikosan-dicarbonsäure-(1,20)-dimethylester (Phellogen- säure-dimethylester)	49/50
Eikosan-dicarbonsäure-(1,20) (Phellogensäure)	50/51
3,6,9,12,15,18,21-Heptaoxo-trikosan-dicarbonsäure- (1,23)-dimethylester-heptathioketal	51
Trikosan-dicarbonsäure-(1,23)-dimethylester	52
Trikosan-dicarbonsäure-(1,23)	52
4,7,10,13,16,19,22-Heptaoxo-pentakosan-dicarbonsäure- (1,25)-dimethylester-heptathioketal	52/53
Pentakosan-dicarbonsäure-(1,25)-dimethylester	53
Pentakosan-dicarbonsäure-(1,25)	54

A. Theoretischer Teil

Die Anlagerung von organischen Verbindungen mit Methylen-
gruppen, deren Wasserstoffatome durch leitende Einflüsse im System (Elek-
tromerrie) leicht beweglich sind, an α,β -ungesättigte Carbonyl-
verbindungen nehmen in der chemischen Literatur einen breiten
Raum ein. Die bekannteste dieser Reaktionen ist die "Claisen-
Michael-Addition", die den Namen ihrer Entdecker L. CLAISEN¹⁾
und A. MICHAEL²⁾, die sich um ihre Aufklärung bemühten, trägt.
Von nicht geringerer Bedeutung ist die sog. "substituierende
Addition", wie sie u.a. K. ALDER und C.-H. SCHMIDT³⁾ beschrieben.
Beide Additionen sind rein äußerlich weitgehend identisch und
unterscheiden sich nur durch die Tatsache, daß im ersteren Falle
ein basischer, im letzteren ein saurer Katalysator zur Anwen-
dung kommt.

Nachdem E. BUCHTA und W. BAYER⁴⁾ das Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-
keton (I) und das Vinyl-(γ -carbomethoxy-propyl)-keton (II) leicht
zugänglich gemacht haben, bieten sich eine ganze Reihe von Möglich-

1) Liebigs Ann. Chem. 218, 161 [1883].

2) J. prakt. Chem. 35, 349 [1887].

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 183 [1943].

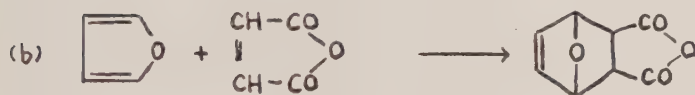
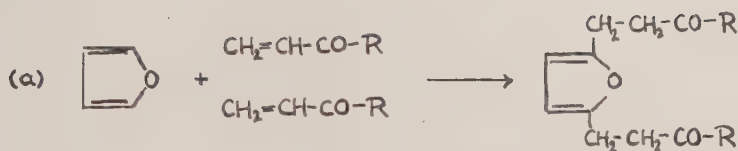
4) Dissertation W. Bayer, Universität Erlangen 1958.

keiten zur Darstellung bisher unbekannter Verbindungen und zur Erschließung neuer Reaktionswege. So gelang E. BUCHTA und G. HEINZ⁵⁾ durch Addition von Malonester und seinen monosubstituierten Derivaten an Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton, anschließende Verseifung, Decarboxylierung und Reduktion z.B. die Darstellung von α -Benzyl-korksäure und α -Phenyl-korksäure. Unser Interesse galt in erster Linie der Anlagerung von Furan und geeigneter Derivate mit mindestens einer unbesetzten α -Stellung an I und II. Auch Pyrrol und α -Methylpyrrol wurden in die Untersuchungen mit einbezogen. Die daraus hervorgehenden Addukte konnten den Weg zur Darstellung langkettiger aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren freimachen. In Vorversuchen hatten E. BUCHTA und W. BAYER⁴⁾ durch Addition von Pyrrol an I das 2,5-Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-pyrrol, sowie mit Sylvan das 2-Methyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan erhalten. Letztere Verbindung wurde durch Ringspaltung und Verseifung in die 4,7,10-Trioxo-undecansäure-(1)^{4),6)} übergeführt. Der erste Teil der vorliegenden Arbeit hat die Fortsetzung und Erweiterung dieser Versuche zum Inhalt.

Bei der Anlagerung von Furan und Pyrrol an Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton (I) handelt es sich um eine "substituierende Addition". Während das Pyrrol mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen nur diese Art von Addition eingeht, sind beim Furan grundsätzlich zwei Möglichkeiten gegeben: die "substituierende Addition" (a) und die 1,4-Addition (Diensynthese) (b):

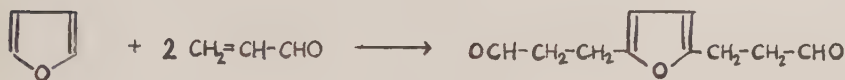
5) Diplomarbeit G. Heinz, Universität Erlangen 1957.

6) Dissertation F.H. Nolte, Universität Göttingen 1947.



Reaktionsverlauf (b) ist allerdings nur bei Anwendung stärkster Philodiene, wie z.B. Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäureester, möglich.

S. M. SCHERLING, A. J. BERLIN, T. A. SSEREBRONNIKOWA und F. E. RABINOWITSCH⁷⁾ konnten nun zeigen, daß Furan unter bestimmten Bedingungen nur nach (a) reagiert. Mit schwefliger Säure als Katalysator gibt z.B. Acrolein den β, β' -(α, α' -Furyl)-di-propionaldehyd:

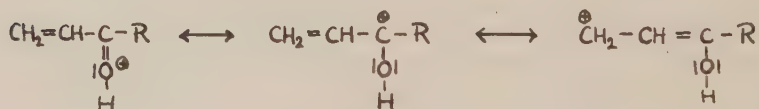


7) Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. 8 (70), 7-15, [1938],

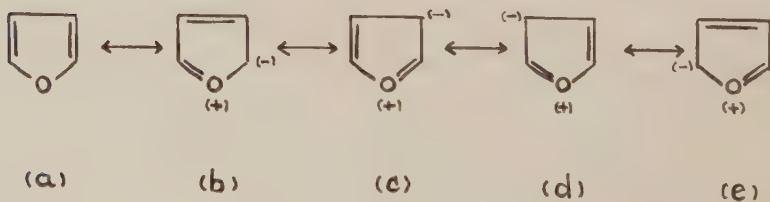
G. 1939 I, 1969.

K. ALDER und C.-H. SCHMIDT³⁾ unterzogen diese Reaktion einer näheren Untersuchung, indem sie Sylvan mit Methyl-vinyl-ke-ton, Phenyl-vinyl-ke-ton und Crotonaldehyd, sowie Furan mit Methyl-vinyl-ke-ton umsetzten. Dem Reaktionsgemisch wurden dabei stets einige Tropfen wäßrige schweflige Säure zugesetzt. Die Ergebnisse waren "substituierende Additionen", deren Endprodukte sich in guten Ausbeuten darboten.

Den Reaktionsmechanismus hat man sich offenbar so vorzustellen: Das H^+ -Ion der katalysierenden Säure wird an ein freies Elektronen-paar des Carbonylsauerstoffs angelagert. Durch diese Protonen-aufnahme entsteht ein zwischen Oxonium- und Carbenium-Anordnung mesomeres Kation, in dem nun die Doppelbindung leicht polarisiert werden kann.



Das Furan andererseits ist zwischen folgenden Grenzformen mesomer:

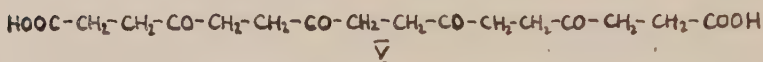
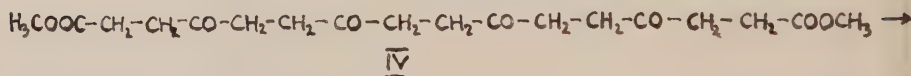
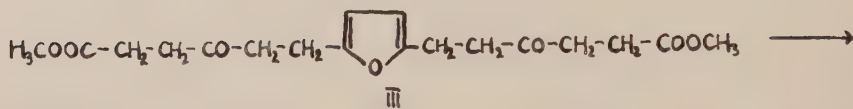
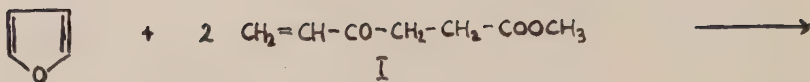


Von diesen besitzen (b) und (e) eine Vorzugsstellung, wie die große Zahl der 2,5-Additionen beweist. Somit kann die in der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung entstandene Elektronenlücke leicht in 2,5-Stellung des Furans aufgefüllt und somit die Addition vollzogen werden.

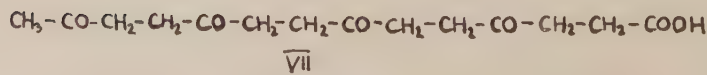
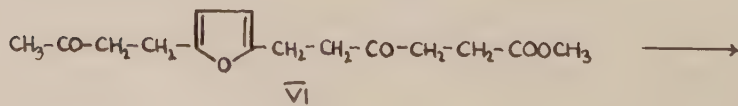
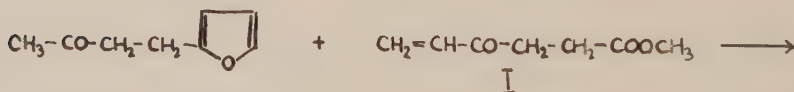
Ganz analog ist das Reaktionsschema für die Addition von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen an das Pyrrol.

Wir begannen unsere Versuche mit der Additionsreaktion zwischen Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton (I) und Furan. Zu diesem Zweck wurden die beiden Komponenten mit einigen Tropfen einer gesättigten wäßrigen SO_2 -Lösung im Bombenrohr 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war nicht das erwartete 2,5-Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (III), sondern bereits die Verbindung mit aufgespaltenem Ring, der 3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonsäure-(1,14)-dimethylester (IV) (Ausbeute 25 %). Änderung der Reaktionstemperatur auf 90° bzw. 160° , sowie Verlängerung der Reaktionsdauer bis auf 7-8 Stdn. konnten die Ausbeute nicht ergiebiger gestalten.

Um zu III zu gelangen, muß man bei gewöhnlichem Druck arbeiten; die Ausbeute ist dabei gering (15%). Durch hydrolytische Spaltung mit methanolischer Salzsäure ließ sich III leicht in IV überführen, dessen saure Verseifung die 3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonsäure-(1,14) (V) liefert.

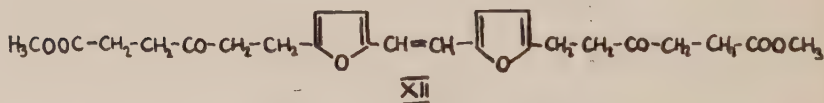
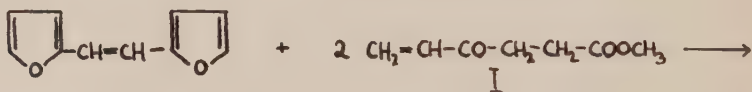


Auf gleiche Weise gelang uns auch die Addition von Furfuryl-aceton an I zum 2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (VI), aber in erheblich besseren Ausbeuten (50 %). Bei der Ringspaltung mit Säure wurde gleichzeitig die Carbomethoxygruppe verseift, sodaß die 4,7,10,13-Tetraoxo-tetradecansäure-(1) (VII) entstand.

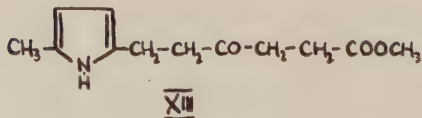
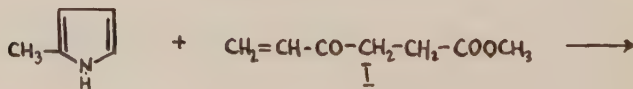


Die Ausbeuten der Addukte VIII und X liegen tiefer (31% bzw. 26%) als bei Verbindung VI, wobei die etwas bessere Ausbeute von VIII wohl auf die Aktivierung der beiden Furankerne im α, α' -Difurfuryl-aceton durch die mittelständige Carbonylgruppe zurückzuführen ist. Ausserdem wurden noch an I addiert:

das 1,2-Di- α -furyläthylen zum gelb gefärbten δ, δ' -Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1,2-di- α -furyläthylen (XII),

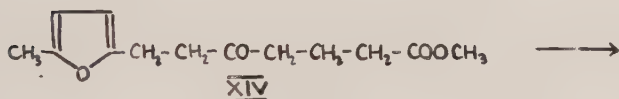
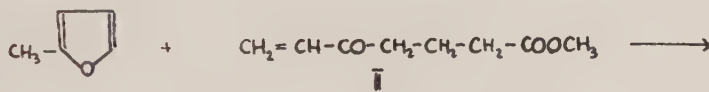


sowie das α -Methylpyrrol zum 2-Methyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-pyrrol (XIII).

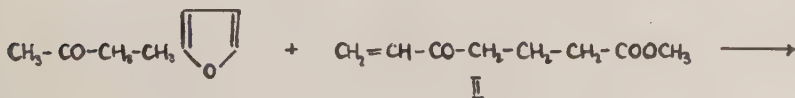


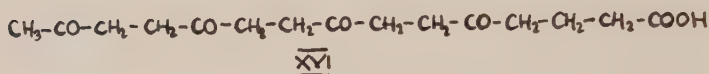
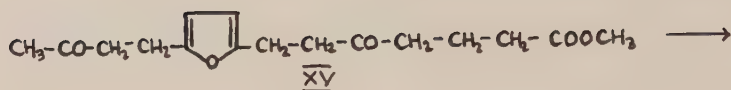
Die Verwendung von Vinyl-(γ -carbomethoxy-propyl)-keton (II) gab uns die Möglichkeit, noch längerkettige Ketoverbindungen zu erhalten.

Addiert man Sylvan an II, so gewinnt man das 2-Methyl-5-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan (XIV), durch dessen Ringspaltung und gleichzeitige Verseifung mit Säure die 5,8,11-Trioxo-dodecansäure-(1) entsteht, die schon auf gleiche Weise E. BUCHTA und W. BAYER⁴⁾ aus dem 2-Methyl-5-(3-oxo-6-carbäthoxy-hexyl)-furan herstellen konnten.

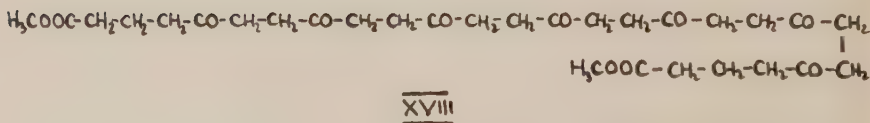
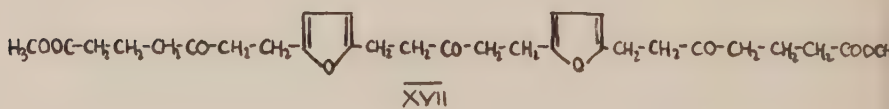


Die Addition von Furfurylaceton an II liefert das 2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan (XV) und anschließende Ringaufspaltung die 5,8,11,14-Tetraoxo-pentadecansäure-(1) (XVI).

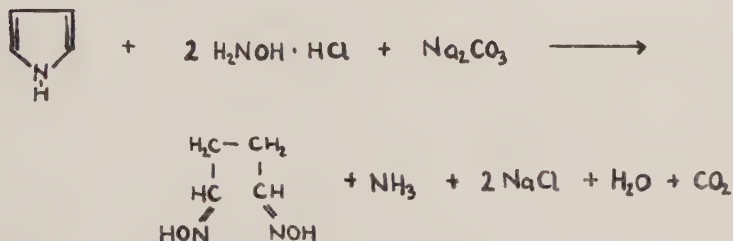




Schließlich wurde noch α, α' -Difurfurylaceton an II addiert und somit das δ, δ' -Bis-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)- α, α' -difurfurylaceton (XVII) erhalten, das wie üblich zum 4,7,10,13,16,19,22-Hepta-oxo-pentakosan-dicarbonsäure-(1,25)-dimethylester (XVIII) gespalten wurde.



Während beim Furan die hydrolytische Ringaufspaltung mit Säure keine großen Schwierigkeiten bereitet, liegen die Verhältnisse beim Pyrrol anders. Schuld daran ist vor allem dessen große Empfindlichkeit gegenüber Säuren, durch welche rasch Verharzung eintritt. Um die Aufspaltung des Pyrrolrings bemühten sich als erste G.L. CIAMICIAN und seine MITARBB.^{8,9)} Sie kochten mit Hydroxylamin-hydrochlorid und wasserfreiem Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung unter Rückfluß. Als Spaltprodukt konnten sie in etwa 35-proz. Ausbeute Succinaldehyddioxim isolieren. Die von R. WILLSTÄTTER und W. HEUBNER¹⁰⁾ später angegebene Ausbeutesteigerung auf 80 % - indem sie an Stelle der von G.L. CIAMICIAN und C.U. ZANETTI⁹⁾ vorgeschriebenen 1,16 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid 2 Moll. pro Mol Pyrrol und Natriumcarbonat verwendeten - konnte von anderen Autoren^{11,12)} nicht erreicht werden. Sie erhielten ebenfalls nur 35-40 % an Succinaldehyddioxim.



8) G.L. Ciamician u. M. Dennstedt, Ber.dtsch.chem.Ges. 17,533 [1884]

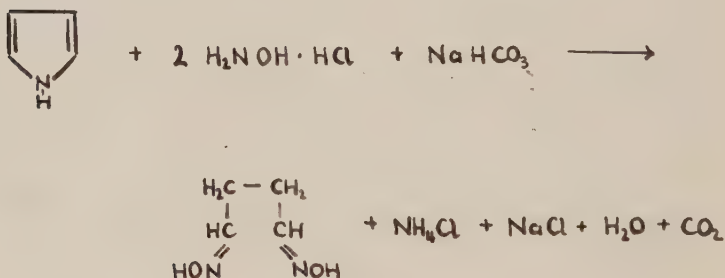
9) Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1986 [1889].

10) Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3871 [1907].

11) C. Schöpf u. H. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. 518, 1 [1935].

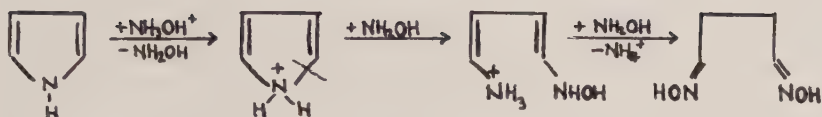
12) L.C. Keagle u. W. Hartung, J. Amer. chem. Soc. 68, 1608 [1946].

In neuester Zeit unterzog S. P. FINDLAY¹³⁾ diese Ergebnisse einer kritischen Untersuchung und fand dabei selbst Ausbeuten von 35-40 % Succinaldehyddioxim als zu hoch angegeben. Gleichzeitig suchte er nach einer Verbesserung der Methode. In Abänderung der Versuche nach R. WILLSTÄTTER und W. HEUBNER¹⁰⁾ setzte er statt Natriumcarbonat Natriumbicarbonat ein und konnte auf diese Weise eine Ausbeute von 43 % an Succinaldehyddioxim verzeichnen.



Das Prinzip dieser Reaktion beruht offenbar darauf, die Acidität des Hydroxylamin-hydrochlorids durch Natriumbicarbonat herabzumindern und eine H^+ -Ionenkonzentration zu schaffen, die für die Spaltung des Ringes noch ausreicht, aber eine Verharzung in erträglichen Grenzen hält. Der Reaktionsablauf läßt sich vielleicht so formulieren:

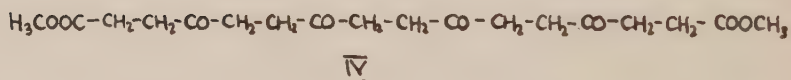
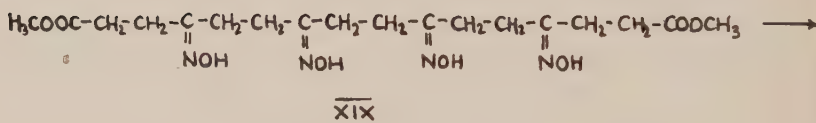
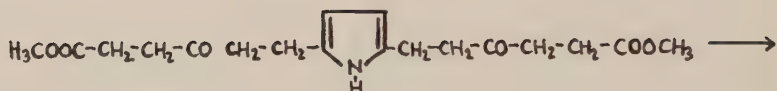
13) J. org. Chemistry 21, 644 [1956].



In 2,5-Stellung substituiertes Pyrrol ist wesentlich reaktionsbereiter gegenüber Hydroxylamin-hydrochlorid und gibt das entsprechende Diketo-dioxim in vorzüglicher Ausbeute. Diese Tatsache wurde auch in vorliegender Arbeit bestätigt gefunden.

Durch das 2,5-Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-pyrrol⁴⁾ bot sich ein weiterer Weg zur Darstellung des 3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonsäure-(1,14)-dimethylesters (IV). Zu diesem Zweck wurde das Pyrrolderivat mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung 12 Stdn. gekocht, wobei das Tetraoxim von IV (XIX) in 72-proz. Ausbeute anfiel. XIX wurde durch Oxydation mit salpetriger Säure gespalten¹⁴⁾ und in 78-proz. Ausbeute eine Verbindung erhalten, die mit IV identisch ist, was Analyse und Mischschmelzpunkt zeigten.

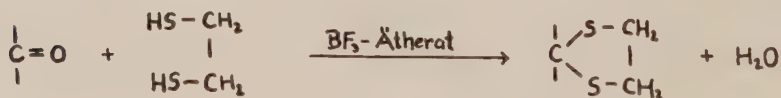
14) C. Harries, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1187 [1902].



Somit sind für die Darstellung von IV zwei Wege gangbar, wie nachfolgende Übersicht nochmals zusammenfassend darlegt.

Es war nun unser Bestreben, die vorliegenden langkettigen Verbindungen, die bis zu sieben Ketogruppen enthalten, einer Reduktion zu unterwerfen und in die entsprechenden Carbonsäuren überzuführen. Klassische Methoden wie die nach Clemmensen und Wolff-Kishner, oder mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure führten bei diesen Ketoverbindungen nicht zum Ziel. Erst die reduktive Entschwefelung der Thioketale, wie sie V. HNEVSOVA, V. SMELY und I. ERNEST¹⁵⁾ an langkettigen Diketo-dicarbonsäure-estern ausführten, brachte den gewünschten Erfolg.

Die Überführung der CO-Gruppe in die CH₂-Gruppe durch reduktive Entschwefelung des Thioketals mit Hilfe von Raney-Nickel ist eine besonders in der amerikanischen Literatur oft angewandte Methode, speziell bei Steroiden. Die CO-Gruppe tritt mit Dithioäthylenglykol unter Austritt von 1 Mol Wasser zusammen und bildet das Thioketal. Dabei ist das Vorhandensein eines Kondensationsmittels notwendig; als bestes hat sich Borfluorid bewährt:

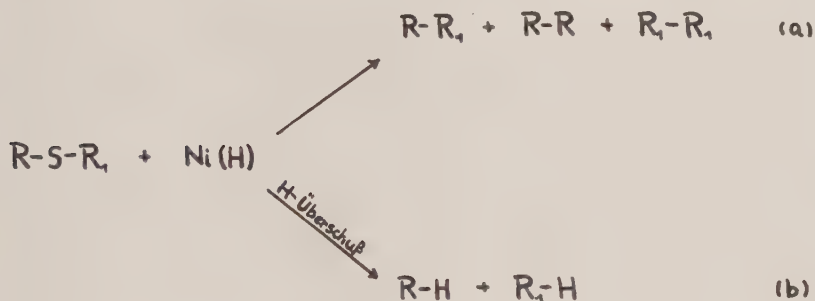


Die reduzierende Desulfurierung mit Raney-Nickel wurde erstmals von J. BOUGAULT, E. CATTELAİN und P. CHABRIER¹⁶⁾ benützt und

15) Chem. listy 50, 573 [1956].

16) Bull. Soc. chim. de France 7, 781 [1940].

von R. MONZINGO, D.E. WOLF, S.A. HARRIS und K. FOLKERS¹⁷⁾ weiter ausgebaut. Die amerikanischen Autoren nehmen - je nach Gehalt des Raney-Nickels an freiem Wasserstoff - zwei Reaktionswege an:



Andererseits ist durch Arbeiten von W. REEVE und H. ADKINS¹⁸⁾ nachgewiesen worden, daß Alkohole in flüssiger Phase durch Anwendung eines Cu-Ni-Zn-Ba-chromit-Katalysators, aber auch in Gegenwart von Raney-Nickel zu Aldehyden dehydriert werden, wobei gleichzeitig Wasserstoff frei wird:



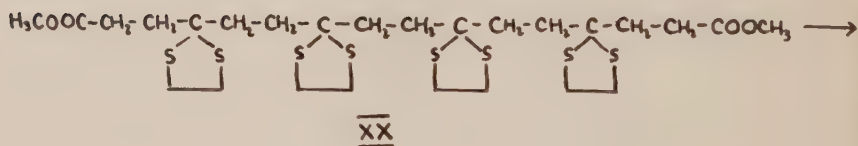
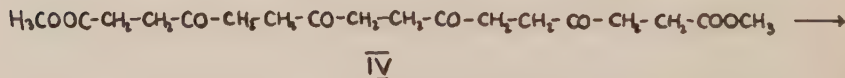
Führt man daher die reduktive Entschwefelung in alkoholischer Lösung durch, so steigert man indirekt den Wasserstoffgehalt des Raney-Nickels und fördert somit den Ablauf der Reaktion (b),

17) J. Amer. chem. Soc. 65, 1013 [1943].

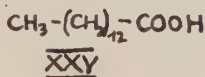
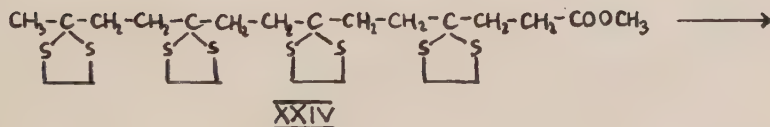
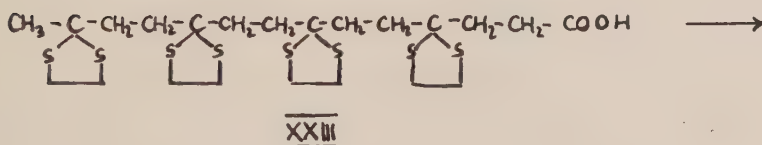
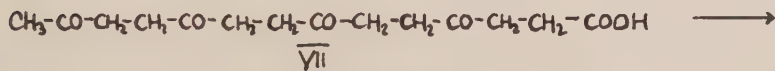
18) J. Amer. chem. Soc. 62, 2874 [1940].

auf die es hier ankommt. Diesen Gesichtspunkten wurde in der vorliegenden Arbeit Rechnung getragen und die reduzierende Desulfurierung stets in einem Benzol-Methanol-Gemisch ausgeführt.

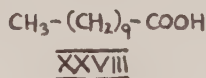
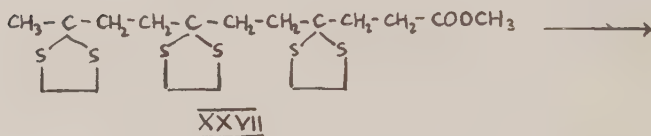
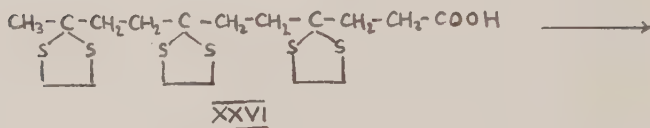
Zunächst wurde IV mit Dithioäthylenglykol und Borfluorid-Ätherat in das Tetrathioketal XX übergeführt, das durch Entschwefelung mit Raney-Nickel in benzolisch-methanolischer Phase in den Tetradecan-dicarbonsäure-(1,14)-dimethylester (XXI) umgewandelt wurde. Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge konnte schließlich die Tetradecan-dicarbonsäure-(1,14) (XXII), auch Thapsiasäure genannt, gewonnen werden.



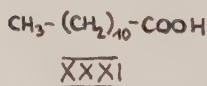
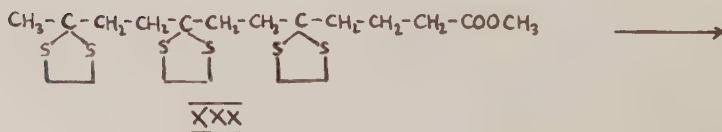
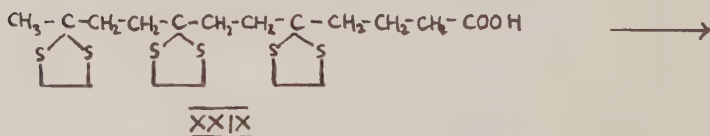
Ganz entsprechend wurde VII in das Tetrathioketal XXIII übergeführt. Versuche, diese Säure zu desulfurieren, mißlingen. Erst aus dem Ester dieser Verbindung (XXIV) konnte auf üblichem Wege über den Tetradecan-carbonsäure-methylester die Myristinsäure (XXV) hergestellt werden.



Die Methode der reduktiven Entschwefelung wurde nun an sämtlichen vorliegenden Ketocarbonsäuren und Ketodicarbonsäuren bzw. deren Estern durchgeführt. Man gelangt von der 4,7,10-Trioxo-undecansäure-(1)^{4,6)} zur Undecansäure (XXVIII)



von der 5,8,11-Trioxo-dodecansäure-(1)⁴⁾ zur Dodecansäure (Laurinsäure) (XXXI)



Die Trikosan-dicarbonsäure-(1,23) (XL) und die Pentakosan-dicarbonsäure-(1,25) (XLIII) sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Die Ketocarbonsäuren bzw. deren Ester sind Verbindungen, die meist ohne große Mühe aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert werden können und in wohlkristallinem Zustand anfallen; ihr Schmp. ist stets eindeutig. Die entsprechenden Thioketale lassen diese Eigenschaften weniger erkennen. So ist ihr Kristallisationsvermögen nicht besonders ausgeprägt. Es ist recht schwer, für sie ein passendes Mittel für das Umkristallisieren zu finden. Von Schwefelkohlenstoff, der fast durchwegs zur Umkristallisation der Thioketale verwendet wurde - bei einigen Estern wurde mit Methanol gearbeitet - werden diese sehr langsam und oftmals erst nach längerem Erhitzen unter Rückfluß aufgenommen. Ebenso langsam fallen sie aus diesem Lösungsmittel wieder aus, z.T. erst durch Impfen und Anreiben der Lösung und durch stärkere Kühlung. Es kommt auch vor, daß sie dabei anfangs als zähflüssige Masse anfallen, die erst nach einiger Zeit in den kristallinen Zustand übergeht, obwohl der Schmp. der Verbindung im Augenblick der Abscheidung längst unterschritten ist.

Die Kontrolle des Reinheitsgrads der Verbindung durch eine genaue Schmelzpunktsbestimmung wird bei manchen Thioketalen - besonders bei den langkettigen - unmöglich gemacht. Die z.T. auftretenden trüben, manchmal milchweißen, zähflüssigen Schmelzen lassen eine genaue Temperaturablesung nicht zu. Überdies treten Fälle auf,

bei denen der Schmelzprozess sich über 10^0 und mehr erstreckt. Diese Eigenschaften der Thioketale dürften auf den relativ hohen Schwefelgehalt zurückzuführen sein.

B. Experimenteller Teil

2,5-Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (III)

In ein 50 ccm-Spitzkölbchen werden 10,0 g mit Hydrochinon stabilisiertes Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton (I), 2,4 g Furan und einige Tropfen einer gesättigten, wäßrigen SO_2 -Lösung gegeben und ein Rückflußkühler aufgesetzt. Man füllt die Apparatur mit Stickstoff und setzt einen mit Stickstoff prall gefüllten Ballon auf den Rückflußkühler. Im leicht siedenden Wasserbad wird das Gemisch etwa 1 Stde. erhitzt. Zuerst stellt man lebhaftes Sieden fest; dann färbt sich das Reaktionsgemisch allmählich tiefrot und im selben Maße läßt das Rückfließen nach. Geringe Mengen Ausgangsmaterial und Wasser werden i. Vak. in Stickstoffatmosphäre abgezogen, wobei im Ölbad bis auf 150° erhitzt wird. Der dickflüssige, dunkel gefärbte Rückstand läßt sich im Hochvakuum sehr schwer destillieren. Im Temperaturbereich $195\text{--}205^\circ/0,03$ Torr geht ein grünes, dünnflüssiges Öl über, das erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Äther-Petroläther (1:2) erhält man farblose Nadeln, die bei $54\text{--}55^\circ$ schmelzen; Ausb. 1,85 g (15 % d. Th.).

5,092 mg Sbst.	11,425 mg CO_2	3,160 mg H_2O
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (352,4)	Ber. C 61,35	H 6,86
	Gef. " 61,21	" 6,94

3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonsäure-(1,14)-dimethylester(IV)

a) 1,80 g III werden mit 20 ccm Methanol und 20 ccm konz. HCl 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle ab, die - aus Wasser umkristallisiert - bei 135-136° schmelzen. Ausb. 1,75 g (92 % d. Th.).

b) 2,5 g Furan und 10,4 g mit Hydrochinon stabilisiertes I, sowie 2-3 Tropfen wäßrige, gesättigte SO₂-Lösung werden im Bombenrohr 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Es bildet sich eine feste dunkelbraune Masse, die mit heißem Methanol aus dem Rohr herausgelöst wird. Beim Abkühlen fallen gelbe Kristalle aus, die nach dem Stehenlassen im Eisschrank abgesaugt und mit kaltem Methanol kurz gewaschen werden. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 135-136°. Ausb. 3,2 g (25 % d. Th.).

4,738 mg Sbst.	10,055 mg CO ₂	3,010 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₆ O ₈ (370,4)	Ber. C 58,37	H 7,08
	Gef. " 57,88	" 7,11

3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonsäure-(1,14) (V)

1,70 g IV werden mit mäßig konz. HCl (1 Teil Wasser + 3 Teile konz. HCl) 1/2 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt die Säure kristallin aus. Nach dem Absaugen und

Waschen mit Wasser kristallisiert man - unter Zusatz von Tierkohle - aus Wasser um und erhält farblose Kristalle vom Schmp. 176-177°. Ausb. 1,30 g (83 % d. Th.).

4,735 mg Sbst.	9,715 mg CO ₂	2,760 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₂ O ₈ (342,3)	Ber. C 56,13	H 6,48
	Gef. " 55,96	" 6,52

2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-furan (VI)

5,0 g Furfurylaceton¹⁹⁾ und 5,1 g mit Hydrochinon stabilisiertes werden in ein 25 ccm-Schliffkölbchen gebracht und dazu 1/2 ccm gesättigte wäßrige SO₂-Lösung gegeben. Sodann wird ein Rückflußkühler aufgesetzt und die Apparatur mittels Ballon mit Stickstoff gefüllt. Man bringt nun im Ölbad zum leichten Sieden. Nach etwa 2 Stdn. hat sich das Reaktionsgemisch dunkelrotbraun gefärbt. Man zieht mit der Wasserstrahlpumpe unumgesetzte Ausgangsstoffe ab und füllt noch warm in ein passendes Claisenkölbchen um. Bei 182-183°/0,03 Torr geht ein schwach gelbgrün gefärbtes Öl über, das bei nochmaliger Destillation fast farblos wird. Ausb. 5,1 g (50 % d. Th.).

4,985 mg Sbst.	11,720 mg CO ₂	3,220 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₀ O ₅ (280,3)	Ber. C 64,27	H 7,19
	Gef. " 64,14	" 7,23

19) Hergestellt nach F.H. Nolte, Dissertation Universität Göttingen 1947.

4,7,10,13-Tetraoxo-tetradecansäure-(1) (VII)

2,9 g VI werden mit 10 ccm Methanol und 10 ccm konz. HCl 3 Stdn. gerückflußt und anschließend die methanolische Salzsäure i. Vak. entfernt. Es wird im siedenden Wasserbad bis zur Trockene eingedampft. Zur Entfernung der restlichen Salzsäure wird mit Wasser versetzt und dieses i. Vak. abgezogen. Zurück bleibt eine braune, krümelige Kristallmasse, die - aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert - farblose Blättchen vom Schmp. 131° gibt. Ausb. 2,0 g (68 % d. Th.).

4,968 mg Sbst.	10,865 mg CO ₂	3,140 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₀ O ₆ (284,3)	Ber. C 59,14	H 7,09
	Gef. " 59,65	" 7,07

δ,δ' -Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)- α,α' -difurfurylaceton (VIII)

In ein 50 ccm-Schliffkölbchen werden 10,0 g α,α' -Difurfurylaceton, 13,0 g mit Hydrochinon stabilisiertes I und 1/2 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung gebracht. Nachdem ein Rückflußkühler oder Steigrohr mit aufgesetztem Stickstoffballon angebracht ist, wird das Ganze im leicht siedenden Wasserbad etwa 2 Stdn. erhitzt. Der Kolbeninhalt färbt sich allmählich dunkelbraun. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch fest und bildet eine braune Masse. Sie wird auf die Nutsche gebracht und kurz mit kaltem Methanol

gewaschen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Nadelbüschelchen vom Schmp. 70-72°. Ausb. 7,2 g (31 % d. Th.).

4,636 mg Sbst.	11,060 mg CO ₂	2,780 mg H ₂ O
C ₂₇ H ₃₄ O ₉ (502,5)	Ber. C 64,53	H 6,82
	Gef. " 65,10	" 6,71

3,6,9,12,15,18,21-Heptaoso-trikosan-dicarbonensäure-(1,23)-dimethyl-
ester (IX)

5,7 g VIII werden mit 60 ccm methanolischer Salzsäure (2 Teile Methanol + 1 Teil konz. HCl) im Wasserbad zum Sieden erhitzt, wobei Lösung erfolgt. Dann wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der sich bildende Dimethylester IX ist in heißem Methanol schwer löslich und fällt nach kurzer Zeit aus. Nach dem Abkühlen wird die leicht braun gefärbte Substanz auf der Nutsche gesammelt, mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Toluol unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 161,5-162,5°. Ausb. 5,3 g (86 % d. Th.).

5,102 mg Sbst.	11,295 mg CO ₂	3,300 mg H ₂ O
C ₂₇ H ₃₈ O ₁₁ (538,6)	Ber. C 60,21	H 7,11
	Gef. " 60,41	" 7,24

δ,δ' -Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1,2-di- α -furyläthan (X)

10,0 g 1,2-Di- α -furyläthan, 17,5 g mit Hydrochinon stabilisiertes I und 1/2 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung werden mit der gewohnten apparativen Anordnung 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen bleibt ein brauner, dickflüssiger Rückstand im Reaktionsgefäß, der mehrmals mit Äther-Petroläther (2:3) ausgekocht wird. Das Lösungsmittelgemisch wird jeweils abdekantiert. Zurück bleibt eine harzartige, dunkle Masse. Aus dem Äther-Petroläthergemisch fallen beim Stehenlassen im Eisschrank farblose Kristalle aus, die aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert werden und farblose, glänzende Kristalle ergeben. Schmp. 64,5-65,5^o Ausb. 7,1 g (26 % d. Th.).

5,020 mg Sbst.	11,900 mg CO ₂	3,060 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₃₀ O ₈ (446,5)	Ber. C 64,56	H 6,77
	Gef. " 64,70	" 6,82

3,6,9,12,15,18-Hexaoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1,20)-dimethylester (XI)

6,0 g X werden mit methanolischer Salzsäure (2 Teile Methanol + 1 Teil konz. HCl) etwa 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Alsbald fallen leicht gelb gefärbte Kristallblättchen aus, die nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches abgesaugt und getrocknet werden. Durch

Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 164° . Ausb. 6,0 g (92 % d. Th.).

Auch Toluol ist als Mittel zum Umkristallisieren geeignet, doch erhält man aus ihm weniger schöne Kristalle.

4,714 mg Sbst.	10,345 mg CO ₂	3,010 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₃₄ O ₁₀ (482,5)	Ber. C 59,74	H 7,10
	Gef. " 59,88	" 7,15

δ,δ' -Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1,2-di- α -furyläthylen (XII)

1,2 g 1,2-Di- α -furyläthylen werden in 5 ccm Methanol gelöst und dazu 2,2 g mit Hydrochinon stabilisiertes I, sowie einige Tropfen einer gesättigten, wäßrigen SO₂-Lösung gegeben. Das Ganze wird 2 Stdn. in Stickstoffatmosphäre gerückflußt. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches scheiden sich gelbe Kristalle ab. Man läßt einige Zeit im Eisschrank stehen, sammelt dann das Produkt auf der Nutsche und wäscht mit wenig kaltem Methanol nach. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol erhält man gelbe Blättchen, die bei $116-117^{\circ}$ schmelzen. Ausb. 1,70 g (51 % d. Th.).

4,790 mg Sbst.	11,425 mg CO ₂	2,860 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₂₈ O ₈ (444,5)	Ber. C 64,85	H 6,35
	Gef. " 65,08	" 6,68

2-Methyl-5-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-pyrrol (XIII)

12,2 g mit Hydrochinon stabilisiertes I, 7,0 g α -Methylpyrrol und 1/2 ccm gesättigte, wäßrige SO_2 -Lösung werden in ein 50 ccm-Schliffkölbchen gegeben und dieses, nachdem man einen Rückflußkühler aufgesetzt hat, mittels eines Luftballons unter Stickstoff gesetzt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst. Nach dem Abklingen der Reaktion wird noch kurz im Ölbad auf 140° erhitzt. Sobald man erkalten läßt, fallen orangegelbe Kristalle aus. Am Ende ist die ganze Reaktionslösung erstarrt. Diese Kristallmasse wird mit Methanol aus dem Kolben herausgelöst und durch Zugabe von Wasser die Verbindung wieder ausgefällt. Man erhält so ein Rohprodukt mit einem Schmp. von $70-72^\circ$. Ausb. 14,5 g (75 % d. Th.).

Um die Substanz rein zu erhalten wird noch zwei- bis dreimal aus viel Wasser (500 ccm) umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. $74-76^\circ$, die nach längerem Aufbewahren gelb, schließlich rotbraun werden. Ausb. 10,5 g (55 % d. Th.).

4,921 mg Sbst.	11,665 mg CO_2	3,460 mg H_2O
3,064 mg "	0,179 ccm N_2	27° , 722 mm
$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (223,3)	Ber. C 64,55	H 7,68 N 6,27
	Gef. " 64,65	" 7,87 " 6,30

2-Methyl-5-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan (XIV)

8,8 g Sylvan und 13,6 g mit Hydrochinon stabilisiertes Vinyl-(γ -carbomethoxy-propyl)-keton (II), nebst 1 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung werden in einem 100 ccm-Schliffkölbchen wie gewöhnlich mittels Luftballon unter Stickstoff gesetzt und 2 Stdn. im nahezu siedenden Wasserbad erhitzt. Es kommt dabei zum Rückfließen. Je stärker sich der Kolbeninhalt dunkel färbt, umso mehr läßt das Rückfließen nach. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch, das auch nach dem Abkühlen flüssige Konsistenz behält, wird - nachdem kleine Mengen Ausgangsmaterialien mittels wasserstrahlpumpe entfernt wurden - im Hochvakuum unter Stickstoff fraktioniert. Bei 151-152°/0,2 Torr geht ein leicht gelb gefärbtes Öl über, das bei nochmaliger Destillation bei 132-133°/0,1 Torr als wasserklare Flüssigkeit anfällt. Bei längerem Stehenlassen tritt Erstarrung zu großen, durchsichtigen Kristallen ein, die bereits bei der Erwärmung durch die Hand schmelzen. Ausb. 10,0 g (48 % d. Th.).

5,146 mg Sbst.	12,320 mg CO ₂	3,520 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ O ₄ (238,3)	Ber. C 65,53	H 7,61
	Gef. " 65,36	" 7,66

2-(3-Oxo-butyl)-5-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-furan (XV)

9,0 g Furfurylaceton, 10,0 g mit Hydrochinon stabilisiertes II und 1/2 ccm SO_2 -Lösung werden in ein 50 ccm-Kölbchen gegeben und 2 Stdn. unter Stickstoff im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen bleibt ein brauner, fester Rückstand, der abgenutscht wird. Es wird mit wenig kaltem Äther gewaschen; zurück bleibt eine leicht gelb gefärbte Substanz, die beim Umkristallisieren aus viel Petroläther prächtig glänzende, farblose Kristallblättchen vom Schmp. 76° ergibt. Ausb. 7,8 g (41 % d. Th.).

4,734 mg Sbst.

11,350 mg CO_2

3,160 mg H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (294,3)

Ber.

C 65,29

H 7,53

Gef.

" 65,42

" 7,47

5,8,11,14-Tetraoxo-pentadecansäure-(1) (XVI)

5,4 g XV werden mit 40 ccm methanolischer Salzsäure (Methanol : konz. HCl = 1:1) 3 Stdn. im Wasserbad gerückflußt. Dann werden Methanol und Salzsäure i. Vak. abgezogen. Zurück bleibt eine hellbraune, krümelige Kristallmasse. Zur Entfernung der restlichen Salzsäure wird nochmals mit Wasser versetzt und wieder abgezogen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser verbleiben 4,5 g (82 % d. Th.). Zur Analyse wird noch zweimal aus Wasser umkristallisiert. Die farblosen, glitzernden Kristalle schmelzen bei 121° .

4,766 mg Sbst.	10,550 mg CO ₂	3,210 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₂ O ₆ (298,3)	Ber. C 60,39	H 7,43
	Gef. " 60,42	" 7,54

δ,δ'-Bis-(3-oxo-6-carbomethoxy-hexyl)-α,α'-difurfurylaceton (XVII)

12,0 g α,α'-Difurfurylaceton, 17,2 g mit Hydrochinon stabilisiertes II und 1 ccm gesättigte, wäßrige SO₂-Lösung werden unter den üblichen Bedingungen 2 Stdn. im Ölbad etwa auf 120-125° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der braune Kolbeninhalt fest. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Methanol und trocknet. Unter Zugabe von Tierkohle wird aus Methanol umkristallisiert, aus welchem nach dem Stehenlassen im Eisschrank glänzende, schuppige Blättchen sich ab scheiden. Schmp. 77-78°, Ausb. 9,9 g (34 % d. Th.).

4,968 mg Sbst.	11,905 mg CO ₂	3,200 mg H ₂ O
C ₂₉ H ₃₈ O ₉ (530,6)	Ber. C 65,64	H 7,22
	Gef. " 65,42	" 7,21

4,7,10,13,16,19,22-Heptaoso-pentakosan-dicarbonsäure-(1,25)-
dimethylester (XVIII)

4,3 g XVII werden mit 50 ccm methanolischer HCl (1:1) in einem 100 ccm-Kolben 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der klaren Lösung fällt nach kurzer Zeit der Dimethylester XVIII in Form leicht

bräunlich gefärbter Kristalle aus. Sie werden auf der Nutsche gesammelt, mit kaltem Methanol gewaschen, getrocknet und schließlich aus Toluol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 138-139°. Ausb. 4,2 g (91 % d. Th.).

4,758 mg Subst.	10,740 mg CO ₂	3,170 mg H ₂ O
C ₂₉ H ₄₂ O ₁₁ (566,6)	Ber. C 61,47	H 7,47
	Gef. " 61,62	" 7,46

3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonsäure-(1,14)-dimethylester-tetraoxim (XIX)

5,5 g 2,5-Bis-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-pyrrol⁴⁾, 5,4 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 4,4 g Natriumbicarbonat werden in einen 100 ccm-Schliffkolben gebracht. Dazu gibt man noch 50 ccm Äthanol und kocht im Wasserbad 12 Stdn. unter Rückfluß. Das entstehende Tetraoxim ist in Alkohol unlöslich und fällt als farblose Verbindung neben anorganischen Salzen aus. Beides wird noch heiß abgenutscht und mit etwas heißem Äthanol gewaschen. Das Ganze gibt man nun in etwa 50-100 ccm Wasser, wobei sich die anorganischen Salze lösen. Nach dem Absaugen und Trocknen bleibt ein ziemlich reines Tetraoxim, das bei 169-170° schmilzt. Ausb. 4,8 g (72 % d. Th.).

Zur Analyse wird einmal aus Wasser umkristallisiert. Man löst dabei das Tetraoxim in etwa der 6-10fachen Menge kochendem Wasser,

was einige Geduld erfordert. Sodann setzt man etwas Tierkohle zu, filtriert und läßt 2 Tage bei tiefer Temperatur stehen. Es fallen farblose Kristalle vom Schmp. 167-168° aus.

5,334 mg Sbst.	9,795 mg CO ₂	3,310 mg H ₂ O
3,113 mg "	0,377 ccm N ₂	27°, 718 mm
C ₁₈ H ₃₀ N ₄ O ₈ (430,4)	Ber. C 50,22	H 7,03 N 13,02
	Gef. " 50,10	" 6,94 " 13,02

3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonssäure-(1,14)-
dimethylester (IV)

4,8 g XIX werden in 100 ccm 10-proz. H₂SO₄ durch leichtes Erwärmen gelöst. Dann wird auf 0° gekühlt und unter kräftigem Umrühren portionsweise festes NaNO₂ eingetragen. Als bald scheidet sich der Ester aus; man saugt ab und prüft das Filtrat auf Vollständigkeit der Abscheidung durch weitere Zugabe von NaNO₂. Das aus Wasser umkristallisierte Produkt schmilzt bei 135-136°. Ausb. 3,2 g (78 % d. Th.).

Der Mischschmp. mit der über das Furan gewonnenen Verbindung (Übersicht Seite 15 u. Seite 26) ergibt keine Depression.

5,048 mg Sbst.	10,780 mg CO ₂	3,200 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₆ O ₈ (370,4)	Ber. C 58,37	H 7,08
	Gef. " 58,28	" 7,09

3,6,9,12-Tetraoxo-tetradecan-dicarbonsäure-(1,14)-
dimethylester-tetrathioketal (XX)

2,0 g IV werden mit 7 ccm Dithioäthylenglykol und 3,5 ccm BF_3 -Ätherat 2 Tage bei Raumtemperatur verschlossen stehen gelassen. Nach dieser Zeit gibt man 50 ccm Methanol zu, wobei ein Teil der Verbindung auskristallisiert. Am Boden des Reaktionsgefäßes sammelt sich eine braune, pastenähnliche Substanz, die nach längerem Stehenlassen auch kristalline Form annimmt. Saugt man ab und wäscht mit Methanol nach, so erhält man ein bereits recht reines Produkt vom Schmp. $127-131^\circ$. Ausb. 3,15 g (86 % d. Th.). Man kristallisiert aus Methanol um, aus dem sich die Verbindung sehr langsam - nach längerem Stehenlassen im Eisschrank - in farblosen Kristallen abscheidet. Schmp. $128-131^\circ$.

4,848 mg Sbst.	8,295 mg CO_2	2,860 mg H_2O
3,074 mg "	3,464 mg SO_4	
$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{S}_8$ (675,1)	Ber. C 46,25	H 6,27 S 38,00
	Gef. " 46,68	" 6,60 " 37,62

Tetradecan-dicarbonsäure-(1,14)-dimethylester
(Thapsiasäure-dimethylester) (XXI)

2,5 g XX werden in einem 500 ccm-Schliffkolben in 100 ccm Benzol gelöst und zu der Lösung noch 100 ccm Methanol gegeben. Dazu gibt

man 60 ccm methanolische Raney-Nickel-Suspension und erhitzt 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Dann wird heiß durch ein Faltenfilter vom Nickel abdekantiert und das verbleibende feinverteilte Metall viermal mit je 100 ccm Benzol ausgekocht. Das Lösungsmittelgemisch wird nun im mäßig erwärmten Wasserbad i. Vak. vollständig entfernt und der bei Zimmertemperatur feste Rückstand in wenig siedendem Methanol aufgenommen und abfiltriert. Im Eisschrank fallen glänzende, schuppige Blättchen aus, die bei 51-52° 20) schmelzen. Durch Aufarbeiten der Mutterlauge erzielt man eine Gesamtausbeute von 0,60 g (52 % d. Th.).

5,283 mg Sbst.	13,410 mg CO ₂	5,160 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₃₄ O ₄ (314,4)	Ber. C 68,75	H 10,90
	Gef. " 69,24	" 10,93

Tetradecan-dicarbonsäure-(1,14) (Thapsiasäure) (XXII)

0,55 g XXI werden mit 20 ccm einer 5-proz. äthanolischen KOH-Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das dabei sich abscheidende Kaliumsalz der Thapsiasäure saugt man nach dem Erkalten ab, löst

20) Schmpp. aus der Literatur:

50°: L.Ruzicka, M.Stoll u. H.Schinz, Helv. chim. Acta 9, 262 [1926].

51,6°: P.Chuit, Helv. chim. Acta 9, 274 [1926].

es in Wasser, filtriert und säuert das Filtrat tropfenweise mit Eisessig an. Die so gewonnene Säure schmilzt bei $123-124^{\circ}$ ²¹⁾.
Ausb. 0,38 g (76 % d. Th.).

5,132 mg Sbst.	12,625 mg CO ₂	4,750 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₃₀ O ₄ (286,4)	Ber. C 67,09	H 10,56
	Gef. " 67,12	" 10,36

4,7,10,13-Tetraoxo-tetradecansäure-(1)-tetrathioketal (XXIII)

1,55 g VII werden mit 7 ccm Dithioäthylenglykol und 3,5 ccm BF₃-Ätherat versetzt, wobei die Säure in Lösung geht und Selbsterwärmung auftritt. Schon nach kurzer Zeit kann man Kristallisation feststellen. Nachdem man 2 Tage stehen gelassen hat, wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhält ein reines Produkt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff farblose Kristalle vom Schmp. $123-125^{\circ}$ ergibt. Ausb. 2,8 g (87 % d. Th.).

5,069 mg Sbst.	8,245 mg CO ₂	2,810 mg H ₂ O
8,402 mg "	26,590 mg BaSO ₄	
C ₂₂ H ₃₆ O ₂ S ₈ (589,0)	Ber. C 44,85	H 6,16 S 43,55
	Gef. " 44,38	" 6,20 " 43,46

21) Schmpp. aus der Literatur:

124° : M.Carmichael, J. chem. Soc. [London], 121,2548 [1922].
 $124-124,2^{\circ}$: P.Chuit, Helv. chim. Acta 9, 274 [1926].

4,7,10,13-Tetraoxo-tetradecansäure-(1)-methylester-
tetrathioketal (XXIV)

Versucht man die Säure XXIII aus Methanol umzukristallisieren, so tritt Veresterung ein und man erhält den Ester XXIV. Die Verbindung fällt z.T. als Öl aus, das nach längerem Stehenlassen erst feste Konsistenz annimmt. Der Schmp. der farblosen Kristalle ist sehr schwer zu ermitteln; sie schmelzen zwischen 60 und 70° zu einer zähen, trüben Masse.

4,982 mg Sbst.	8,320 mg CO ₂	2,800 mg H ₂ O		
5,172 mg "	16,050 mg BaSO ₄			
C ₂₃ H ₃₈ O ₂ S ₈ (603,0)	Ber. C 45,80	H 6,35	S 42,54	
	Gef. " 45,56	" 6,29	" 42,62	

Tetradecansäure (Myristinsäure) (XXV)

2,5 g XXIV werden mit 100 ccm Benzol, 100 ccm Methanol und 60 ccm Raney-Nickel-Suspension 8 Stdn. gerückflußt. Nachdem man wie bei XX aufgearbeitet hat, erhält man den Myristinsäure-methylester (Schmp. +18°), den man gleich mit 10-proz. wäßriger Kalilauge - wie bei XXI beschrieben - verseift. Die so erhaltene Myristinsäure schmilzt bei 53-54°²²⁾. Ausb. 0,45 g (47 % d. Th.).

22) Schmp. nach D. Holde u. R. Gentner 53,7° [Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1423 (1925)].

5,322 mg Sbst.	14,350 mg CO ₂	5,780 mg H ₂ O	
C ₁₄ H ₂₈ O ₂ (228,4)	Ber. C 73,63	H 12,36	
	Gef. " 73,56	" 12,16	

4,7,10-Trioxo-undecansäure-(1)-trithioketal (XXVI)

2,25 g 4,7,10-Trioxo-undecansäure-(1)^{4,6} werden in 6 ccm Dithio-
äthylenglykol und 3,5 ccm BF₂-Ätherat gelöst, wobei Selbsterwär-
mung auftritt und nach kurzer Zeit Abscheidung von Kristallen er-
folgt. Nach 2 Tagen wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und
das Produkt zweimal aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Man
erhält farblose Kristalle vom Schmp. 122-123°. Ausb. 3,25 g (72 %
d. Th.).

5,070 mg Sbst.	8,490 mg CO ₂	2,920 mg H ₂ O	
9,314 mg "	28,280 mg BaSO ₄		
C ₁₇ H ₂₈ O ₂ S ₆ (456,8)	Ber. C 44,70	H 6,18	S 42,12
	Gef. " 45,68	" 6,45	" 41,70

4,7,10-Trioxo-undecansäure-(1)-methylester-trithioketal (XXVII)

2,2 g XXVI werden mit 200 ccm Methanol und 10 ccm konz. H₂SO₄
2 Stdn. gerückflußt. Beim Abkühlen fallen farblose Nadeln aus,
die nach dem Stehenlassen im Eisschrank abgesaugt und mehrmals

mit Methanol gewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt der Ester bei 79-80°. Ausb. 1,97 g (86 % d. Th.).

5,004 mg Sbst.	8,440 mg CO ₂	2,890 mg H ₂ O	
7,802 mg "	23,220 mg BaSO ₄		
C ₁₈ H ₃₀ O ₂ S ₆ (470,8)	Ber. C 45,92	H 6,42	S 40,86
	Gef. " 46,02	" 6,46	" 40,88

Undecansäure (XXVIII)

In einem 500 ccm-Kolben werden 4,0 g XXVII in 100 ccm Benzol gelöst und zu dieser Lösung noch 150 ccm Methanol nebst 80 ccm einer methanolischen Raney-Nickel-Aufschlemmung gegeben. Man erhitzt das Ganze 8 Stdn. unter kräftigem Rückfluß. Die Weiterverarbeitung geschieht wie bei der Verbindung XX beschrieben. Der flüssige Rückstand, der nach Entfernung des Lösungsmittelgemisches verbleibt, ist der Undecansäure-methylester. Dieser wird der kleinen Menge halber sogleich verseift; zu diesem Zweck wird er mit etwa 50 ccm 10-proz. wäßrige KOH-Lösung in ein entsprechendes Reaktionsgefäß gespült und darin etwa 1 Stde. gerückflußt. Nachdem man mit verd. HCl angesäuert hat, fällt die Undecansäure als Öl an, das auf der wäßrigen Lösung schwimmt. Es wird mit Äther aufgenommen, die wäßrige Lösung dreimal mit je 20 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Na₂SO₄ getrocknet, der Äther abdestilliert und der verbleibende Rückstand i. Vak. fraktioniert.

Bei 126-127°/0,07 Torr geht ein farbloses Öl über, das alsbald erstarrt. Ausb. 0,70 g (44 % d. Th.).

Wegen der geringen Menge wurde von einer nochmaligen Destillation Abstand genommen und aus Aceton unter Tiefkühlung (Kohlensäure-schnee) umkristallisiert. Die dabei gewonnenen farblosen Kristalle schmelzen bei 29° 23).

4,584 mg Sbst.	11,950 mg CO ₂	4,890 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₂₂ O ₂ (186,3)	Ber. C 70,92	H 11,90
	Gef. " 71,14	" 11,94

5,8,11-Trioxo-dodecansäure-(1)-trithioketal (XXIX)

4,7 g 5,8,11-Trioxo-dodecansäure-(1)⁴⁾ werden mit 13 ccm Dithio-äthylenglykol und 6 ccm BF₃-Ätherat versetzt. Es tritt unter Selbsterwärmung Auflösung der festen Substanz ein. Nach zweitä-gigem Stehenlassen unter Verschuß haben sich farblose Kristalle abgeschieden, welche mit Methanol versetzt, abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen werden. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 130-132°. Ausb. 8,0 g (88 % d. Th.).

23) P. Chuit, F. Boelsing, I. Hausser u. G. Malet, Helv. chim. Acta 10, 123 [1927], geben einen Schmp. von 29,5-30,5° an.

5,107 mg Sbst.	8,610 mg CO ₂	2,940 mg H ₂ O		
10,248 mg "	30,510 mg BaSO ₄			
C ₁₈ H ₃₀ O ₂ S ₆ (470,8)	Ber. C 45,92	H 6,42	S 40,86	
	Gef. " 46,00	" 6,44	" 40,88	

5,8,11-Trioxo-dodecansäure-(1)-methylester-trithioketal (XXX)

7,3 g XXIX werden mit 300 ccm Methanol und 15 ccm konz. H₂SO₄ 2 Stdn. gerückflußt. Aus der klaren Lösung fällt der Ester beim Erkalten als zähes Öl an, das sehr schwer zur Kristallisation zu bringen ist (erst in einer Eis-Kochsalz Kältemischung). Die feste Substanz wird auf der Nutsche mit kaltem Methanol gewaschen. Durch Einengen und starkes Abkühlen der Mutterlauge kann die Ausbeute verbessert werden. Gesamtausb. 6,2 g (83 % d. Th.). Zur Analyse wird dreimal aus Methanol umkristallisiert. Man bekommt farblose Kristalle vom Schmp. 56-58°, die sich jedoch sehr langsam - unter starker Kühlung und Reiben bzw. nach längerem Stehenlassen - abscheiden.

4,555 mg Sbst.	7,865 mg CO ₂	2,650 mg H ₂ O		
9,595 mg "	27,480 mg BaSO ₄			
C ₁₉ H ₃₂ O ₂ S ₆ (494,8)	Ber. C 47,07	H 6,65	S 39,68	
	Gef. " 47,06	" 6,51	" 39,33	

Dodecansäure (Laurinsäure) (XXXI)

5,4 g XXX werden mit 150 ccm Benzol, 200 ccm Methanol und 100 ccm methanolischer Raney-Nickel-Suspension 8 Stdn. im Wasserbad kräftig unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung geschieht analog XX. Den Dodecansäure-methylester hat man nach dem Entfernen des Benzols und Methanols als öligen Rückstand in Händen (Schmp. $+5^{\circ}$). Er wird sogleich verseift und zu diesem Zweck mit 10-proz. äthanolischer KOH-Lösung 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Äthanol i. Vak. vollständig abgezogen und der feste Rückstand mit Wasser versetzt. Man bekommt eine klare Lösung. Säuert man mit halbkonz. HCl an, so fällt die Säure infolge der Neutralisationswärme zunächst ölig, beim Abkühlen aber fest an. Nach dem Umkristallisieren aus 66-proz. Essigsäure erhält man farblose, glitzernde Blättchen vom Schmp. $45,5-46,5^{\circ}$ 24). Ausb. 1,0 g (45 % d. Th.).

4,870 mg Sbst.	12,860 mg CO ₂	5,300 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₂₄ O ₂ (200,3)	Ber. C 71,95	H 12,08
	Gef. " 72,08	" 12,18

24) Schmpp. nach der Literatur:

$44,3^{\circ}$: D. Holde u. R. Gentner, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1423 [1925].

$43,75^{\circ}$: W. E. Garner u. F. C. Randall, J. chem. Soc. [London] 125, 887 [1924].

5,8,11,14-Tetraoxo-pentadecansäure-(1)-tetrathiokeetal (XXXII)

4,5 g XVI gehen beim Zugeben von 13 ccm Dithioäthylenglykol und 7 ccm BF_3 -Ätherat unter Selbsterwärmung in Lösung. Nach 2 Tagen versetzt man das fest gewordene Reaktionsgemisch mit Methanol, saugt ab und wäscht mit Methanol nach. Die Substanz wird mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert und ergibt farblose Kristalle vom Schmp. $130-132^\circ$. Ausb. 7,0 g (77 % d. Th.).

5,011 mg Sbst.	8,465 mg CO_2	2,750 mg H_2O		
9,580 mg "	29,750 mg BaSO_4			
$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}_8$ (603,1)	Ber.	C 45,81	H 6,35	S 42,54
	Gef.	" 46,11	" 6,14	" 42,64

5,8,11,14-Tetraoxo-pentadecansäure-(1)-methylester-
tetrathiokeetal (XXXIII)

6,3 g XXXII werden mit 400 ccm Methanol und 20 ccm konz. H_2SO_4 2 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Der entstehende Ester geht zum Teil in Lösung, zum Teil bleibt er als zähflüssige, farblose Masse zurück. Beim Abkühlen geht diese in den kristallinen Zustand über und der gelöste Teil fällt aus. Es wird abgenutscht und mit kaltem Methanol gewaschen. Aus der Mutterlauge kann man durch starkes Abkühlen weiteren Ester gewinnen. Er wird aus Metha-

nol umkristallisiert, wobei er sehr langsam erst ölig, dann nach einigem Stehenlassen in farblosen Kristallen anfällt. Schmp. 70-72°. Ausb. 5,5 g (85 % d. Th.).

5,139 mg Subst.	8,780 mg CO ₂	2,930 mg H ₂ O
8,236 mg "	24,700 mg BaSO ₄	
C ₂₄ H ₄₀ O ₂ S ₈ (617,1)	Ber. C 46,71	H 6,53 S 41,57
	Gef. " 46,63	" 6,38 " 41,19

Pentadecansäure (XXXIV)

5,0 g XXXIII, 200 ccm Benzol, 200 ccm Methanol und 150 ccm methanolische Raney-Nickel-Suspension werden unter Rückfluß erhitzt. Die Weiterverarbeitung geschieht wie bei XX beschrieben. Der Pentadecansäure-methylester (Schmp. 18°) wird sogleich mit 10-proz. äthanolischer KOH-Lösung verseift. Arbeitet man weiter auf wie zur Gewinnung von XXXI angegeben, so gelangt man zur festen Säure, die nach dem Umkristallisieren aus 66-proz. Essigsäure in farblosen, großen glänzenden Kristallblättchen vom Schmp. 53-54°²⁵⁾ anfällt. Ausb. 0,80 g (41 % d. Th.).

25) Schmpp. nach der Literatur:

50° : S. Skraup u. E. Schwamberger, Liebigs Ann. Chem. 462, 155 [1928].

52,1° W.E. Garner, F.C. Madden u. I.E. Rushbrooke, J. chem. Soc. [London] 1926, 2500.

5,138 mg Sbst.	13,995 mg CO ₂	5,610 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₃₀ O ₂ (242,4)	Ber. C 74,32	H 12,48
	Gef. " 74,33	" 12,22

3,6,9,12,15,18-Hexaoxo-eikosan-dicarbonsäure-(1,20)-dimethylester-
hexathioketal (XXXV)

5,3 g XI, 12 ccm Dithioäthylenglykol und 6,5 ccm BF₃-Ätherat läßt man 2 Tage stehen und gibt dann 50 ccm Methanol hinzu. Nach kurzer Zeit wird die zuerst flüssige Verbindung fest. Die farblosen Kristalle werden gesammelt und mit Methanol gewaschen. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man nach dem Kühlen in Eis-Kochsalz-Mischung farblose Kristalle, die bei 136-138° trüb zusammenschmelzen. Ausb. 10,0 g (97 % d. Th.).

4,883 mg Sbst.	8,110 mg CO ₂	2,560 mg H ₂ O
10,559 mg "	31,870 mg BaSO ₄	
C ₃₆ H ₅₈ O ₄ S ₁₂ (939,6)	Ber. C 46,02	H 6,22 S 40,95
	Gef. " 45,32	" 5,87 " 41,46

Eikosan-dicarbonsäure-(1,20)-dimethylester
(Phellogensäure-dimethylester) (XXXVI)

9,5 g XXXV und je 200 ccm Benzol, Methanol und Raney-Nickel-Suspension werden 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird analog XX

aufgearbeitet. Der vom Lösungsmittelgemisch befreite Rückstand wird beim Erkalten fest. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose, glitzernde Kristalle vom Schmp. $72-73^{\circ}$ ²⁶⁾. Ausb. 1,8 g (33 % d. Th.).

4,656 mg Sbst.	12,355 mg CO ₂	4,780 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₄₆ O ₄ (398,6)	Ber. C 72,31	H 11,63
	Gef. " 72,42	" 11,49

Eikosan-dicarbonsäure-(1,20) (Phellogensäure) (XXXVII)

0,45 g XXXVI werden mit 10-proz. äthanolischer KOH-Lösung wie üblich verseift, wobei das Kaliumsalz der Säure schon während des Rückflusses ausfällt. Nachdem das Äthanol i. Vak. entfernt ist, wird mit Wasser versetzt und eine trübe Lösung erhalten. Ungeachtet dessen versetzt man mit Salzsäure und bekommt eine farblose Substanz, die - aus Eisessig umkristallisiert - bei $126-127^{\circ}$ ²⁷⁾ schmilzt. Ausb. 0,30 g (72 % d. Th.).

-
- 26) V. Hněvsová, V. Smělý u. í. Ernest, Chem. Listy 50, 575 [1956] geben einen Schmp. von $72-73^{\circ}$ an.
- 27) $123-124^{\circ}$ nach L. Ruzicka, M. Stoll u. H. Schinz, Helv. chim. Acta 11, 1178 [1928].

4,781 mg Sbst.	12,385 mg CO ₂	4,770 mg H ₂ O
4,591 mg "	11,940 mg CO ₂	4,530 mg H ₂ O
C ₂₂ H ₄₂ O ₄ (370,6)	Ber. C 71,30	H 11,42
	Gef. " 70,73 71,01	" 11,17 11,04

3,6,9,12,15,18,21-Heptaoxo-trikosan-dicarbonsäure-(1,23)-
dimethylester-heptathioketal (XXXVIII)

4,0 g IX werden in 10 ccm Dithioäthylenglykol und 6 ccm BF₃-Ätherat gelöst; nach 2 Tagen werden 50 ccm Methanol zugesetzt. Am Boden des Reaktionsgefäßes sammelt sich ein bräunliches Öl, das nach einigen Stunden zu einem Kristallbrei erstarrt. Man läßt über Nacht unter Methanol stehen und bekommt eine leicht braun gefärbte Kristallmasse. Trotz mehrfachen Umkristallisierens aus Schwefelkohlenstoff geben die farblosen Kristalle einen sehr unscharfen Schmp.. Zwischen 80 und 95° geht die Verbindung allmählich in eine zähe, trübe Schmelzmasse über. Ausb. 7,6 g. (95 % d. Th.).

5,046 mg Sbst.	8,400 mg CO ₂	2,900 mg H ₂ O
8,421 mg "	25,730 mg BaSO ₄	
C ₄₁ H ₆₆ O ₄ S ₁₄ (1071,8)	Ber. C 45,94	H 6,20 S 41,88
	Gef. " 45,43	" 6,43 " 41,95

Trikosan-dicarbonsäure-(1,23)-dimethylester (IXL)

6,5 g XXXVIII werden mit 250 ccm Benzol, 250 ccm Methanol und 150 ccm Raney-Nickel-Suspension genau wie bei XXXV angegeben verarbeitet. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 74-75,5°. Ausb. 0,80 g (30 % d. Th.).

5,107 mg Sbst.	13,695 mg CO ₂	5,320 mg H ₂ O
C ₂₇ H ₅₂ O ₄ (440,7)	Ber. C 73,58	H 11,89
	Gef. " 73,19	" 11,66

Trikosan-dicarbonsäure-(1,23) (XL)

0,50 g IXL werden analog XXXVI verseift. Aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 124-125°. Ausb. 0,35 g (75 % d. Th.).

4,958 mg Sbst.	13,255 mg CO ₂	5,100 mg H ₂ O
C ₂₅ H ₄₈ O ₄ (412,6)	Ber. C 72,76	H 11,73
	Gef. " 72,94	" 11,52

4,7,10,13,16,19,22-Heptaoxo-pentakosan-dicarbonsäure-(1,25)-
dimethylester-heptathioketal (XLI)

2,3 g XVIII werden mit 7 ccm Dithioäthylenglykol und 3,5 ccm BF₃-Ätherat gelöst. Nach der üblichen Behandlung werden leicht braun

gefärbte Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff farblos werden. Ihr Schmp. ist recht unscharf: 109-113°. Ausb. 4,2 g (93 % d. Th.).

4,686 mg Sbst.	8,070 mg CO ₂	2,760 mg H ₂ O		
10,310 mg "	30,090 mg BaSO ₄			
C ₄₃ H ₇₀ O ₄ S ₁₄ (1099,9)	Ber. C 46,95	H 6,41	S 40,81	
	Gef. " 47,00	" 6,59	" 40,08	

Pentakosan-dicarbonsäure-(1,25)-dimethylester (XLII)

4,2 g XLI werden mit 150 ccm Benzol, 200 ccm Methanol und 100 ccm Raney-Nickel-Suspension wie bei XXXV beschrieben behandelt. Aus Methanol farblose, glitzernde Kristalle vom Schmp. 80-81,5°. Ausb. 0,45 g (25 % d. Th.).

5,090 mg Sbst.	13,890 mg CO ₂	5,440 mg H ₂ O		
C ₂₉ H ₅₆ O ₄ (468,7)	Ber. C 74,30	H 12,04		
	Gef. " 74,48	" 11,96		

Pentakosan-dicarbonsäure-(1,25) (XLIII)

0,30 g XLII werden analog XXXVI verseift. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 125,5-126,5°. Ausb. 0,22 g (78 % d. Th.).

4,745 mg Subst.

12,795 mg CO₂

5,020 mg H₂O

C₂₇H₅₂O₄ (440,7)

Ber. C 73,58

H 11,89

Gef. " 73,62

" 11,84

L e b e n s l a u f

Am 26. November 1931 wurde ich in Nürnberg als Sohn des Feinmechanikers Heinrich Rein geboren. 1938 kam ich in Nürnberg in die Volksschule und trat 1942 in die Oberrealschule an der Löbleinstraße über, wo ich im Jahre 1951 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1951/52 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Erlangen; im Februar 1955 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juli 1957 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

